

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/07368 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01G 45/00,  
H01M 4/02, 4/50

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06768

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Juli 2000 (15.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 35 090.6 27. Juli 1999 (27.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): EMTEC MAGNETICS GMBH [DE/DE]; Kaiser-  
Wilhelm-Strasse 52, D-67059 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIL, Günter  
[DE/DE]; Dirmsteiner Weg 29, D-67071 Ludwigshafen  
(DE). KORMANN, Claudius [DE/DE]; Frankenstrasse  
19, D-67105 Schifferstadt (DE). ADEL, Jörg [DE/DE];  
Rheinecke 8, D-67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: HONEIT, Ute; Emtec Magnetics GmbH,  
Patente und Lizenzen/FMI, Kistlerhofstrasse 70, D-81379  
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LITHIUM OXIDE CONTAINING LITHIUM INTERCALATION COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: LITHIUMOXID ENTHALTENDE LITHIUMINTERKALATIONSVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to improved lithium oxide containing lithium intercalation compounds with a specific morphology for thin-film electrodes. The invention also relates to a method for the production thereof, to electrodes produced according to said method and to secondary lithium ion batteries that include lithium oxide containing lithium intercalation compounds as the active material of the positive electrode. The inventive batteries are high-capacitance, high-energy output and/or high-efficiency batteries that can be produced at low costs.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft verbesserte Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit besonderer Morphologie für Dünnschichtelektroden, ein Verfahren zu deren Herstellung, daraus hergestellte Elektroden sowie sekundäre Lithiumionenbatterien mit Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode, die über eine hohe Belastbarkeit, eine hohe Energieabgabe und/oder hohe Leistung verfügen und preisgünstig herstellbar sind.

WO 01/07368 A1



## Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft verbesserte, Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen für Dünnschichtelektroden, ein Verfahren zu deren Herstellung, daraus hergestellte  
5 Elektroden sowie sekundäre Lithiumionenbatterien mit Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode.

Lithiumbatterien können aus einer oder mehreren elektrochemischen Zellen, die elektrochemisch aktive Pigmente enthalten, hergestellt werden. Solche Zellen bestehen typischerweise aus einer Anode (negative Elektrode), einem Separator, einer Kathode  
10 (positive Elektrode) und einem Elektrolyt. Batterien mit metallischem Lithium als Anode sind ebenso bekannt wie solche mit Graphit, Koks oder anderen Kohlenstoffpartikeln, die bekanntlich Alkalimetallionen interkalieren können. Weiterhin sind auch Batterien mit anderen Lithiuminterkalationsverbindungen, also Stoffen, die Lithium unter Einwirkung eines elektrischen Potentials ein- und auslagern können, bekannt. Der Elektrolyt besteht  
15 typischerweise aus einem Lithiumsalz, welches in einem oder mehreren aprotischen, normalerweise organischen Lösungsmitteln gelöst ist. Als weitere Elektrolyte kommen Festelektrolyte in Betracht, welche aus einer polymeren Matrix, die ein ionisch leitfähiges, aber elektronisch isolierendes Medium enthält, bestehen. Der Ladungsvorgang wird im allgemeinen so definiert, daß beim Laden die Anode (der Minuspol) Lithiumionen  
20 aufnimmt, während die Kathode (der Pluspol) als Quelle für Lithiumionen dient. Zellen mit Lithiummetall als Anode sind üblicherweise beim Zusammenbau geladen.

Zellen mit Graphit oder anderen Kohlenstoff enthaltenden Anoden oder einer anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Wirtssubstanz sind beim Zusammenbau üblicherweise ungeladen. Damit sie als Energiespeicher verwendet werden können, müssen  
25 sie gegen eine Lithiumionen enthaltende Interkalationsverbindung, vorzugsweise eine Lithiumoxid enthaltende Interkalationsverbindung, geschaltet und geladen werden. Beim Laden wandern die Lithiumionen von der Interkalationsverbindung zum Graphit oder

Kohlenstoff oder einer anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Wirtssubstanz. Danach kann die Zelle wieder entladen werden, wobei das Lithium zurückbewegt wird. Solche wiederaufladbaren Batterien, welche kein metallisches Lithium enthalten, nennt man Lithiumionenbatterien. Beispiele hierfür sind in den US 4 464 447 und US 5 418 090

5 beschrieben.

In den Kathoden werden bevorzugt  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiNiO}_2$  als oxidische Materialien eingesetzt. All diese Verbindungen werden auch mit variierten Mengenverhältnissen der Metallionen eingesetzt, um bestimmte Vorteile bei der Ladung oder der Lebensdauer einzustellen. Gelegentlich wird der Sauerstoff ganz oder teilweise durch andere Elemente, z.B. Fluor oder Schwefel ersetzt. Während die Kobaltverbindungen teuer sind, sind die Nickelverbindungen schwierig herzustellen. Demgegenüber sind Manganverbindungen relativ preisgünstig.

Die spezifische Ladung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  beträgt theoretisch 148 Milliamperestunden pro Gramm. Durch Variation des Sauerstoffgehalts oder des Verhältnisses von Lithium zu Mangan kann dieser Wert verändert werden. Nach Meinung vieler Fachleute kann jedoch  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nur etwa 110 - 120 Milliamperestunden pro Gramm, entsprechend etwa 0,8 mol Lithium pro Formeleinheit, dauerhaft reversibel zyklisieren. Beim  $\text{LiNiO}_2$  und  $\text{LiCoO}_2$  können nur etwa 0,5 mol Lithium pro Formeleinheit reversibel zyklisiert werden. Günstiger sieht die Situation bei gemischten Nickeloxiden aus, bei denen ein Teil des Nickels durch Cobalt oder ein anderes Metall, Metalloid oder Übergangsmetall ersetzt ist. Beispielhaft erwähnt sei  $\text{Li}_1\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$ . Die Verwendung der ganzzahligen Koeffizienten 1 für Lithium oder 2 für Sauerstoff dient nur der Vereinfachung der Formelbeschreibung; in der Praxis werden durch beabsichtigte oder unbeabsichtigte Variation der Einsatzstoffmengen auch gebrochene Werte verwendet. Die Erfahrung lehrt, daß die Elemente in weiten, nicht nur geradzahligen Mengenverhältnissen variiert werden können und dadurch für den Einsatz in Kathoden brauchbare Interkalationsverbindungen erhalten werden. Wesentlich ist, daß die Verbindungen Lithiumionen und genügend zum elektrischen Ladungswechsel fähige Elemente enthalten.

Inzwischen sind viele Verfahren zur Herstellung von Interkalationsverbindungen zur Verwendung in Kathoden beschrieben worden. So wurde die Herstellung von  $\text{LiNiO}_2$  durch Hochtemperatursynthese bereits in J. Amer. Chem. Soc. 76, 1499 (1954) beschrieben. In der US 4 302 518 wird die Synthese von  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  durch Temperung einer  
5 Mischung von Lithiumcarbonat und Cobaltcarbonat bei 900 °C in Luft, gefolgt von 2 weiteren Bränden, dargestellt. Dort wird ebenso die Synthese von  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}$  durch Temperung von  $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$  und Nickelpulver unter Sauerstoff bei 750 °C mit nachfolgenden Mahlungen und weiteren Bränden beschrieben. Die US 4 507 371 lehrt, daß die Synthese von Lithiuminterkalationsverbindungen mit dem kubischen Ionengitter  $(\text{B}_2)\text{X}_4^{n-}$  durch  
10 unterschiedliche Reaktionen gelingt: Festkörperreaktionen aus den pulverförmigen Elementen oder ihren Verbindungen bei hohen Temperaturen, Ionenaustauschmethoden oder chemische oder elektrochemische Titrationstechniken. In der US 4 980 080 ist ein Verfahren zur Herstellung von  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  beschrieben, welches die folgenden Schritte umfaßt: 1) Herstellung einer Mischung von Pulvern, 2) Erhitzen der Mischung in Luft bei  
15 600 - 800 °C 3) optional: Homogenisieren der Brennware und Wiederholung des Pulverbrandes.

Ein naßchemisches Verfahren zur Herstellung eines Lithiummanganoxid-Spinells ist in der DE 19 515 629 beschrieben. Hier wird eine Lithiumverbindung und ein Mangansalz in disperser Phase umgesetzt und getrocknet, worauf der Trockenrückstand einer Abfolge von  
20 Mahlungen und Temperungen unterworfen wird. Ein weiteres naßchemisches Syntheseverfahren ist in der US 5 742 070 beschrieben. Es beruht im wesentlichen auf der Herstellung von Lösungen von Lithium, Übergangsmetall und organischen Säuren und Alkoholen, welche anschließend getrocknet, gemahlen und gebrannt werden.

Die PCT-Anmeldung WO 97/37935 beansprucht ein trockenes Herstellverfahren, wobei  
25 Mischungen von Manganoxiden und Lithiumverbindungen mit jeweils kontrollierter Partikelgrößenverteilung bei ausgewählten Temperaturen mehrfach gebrannt werden. In der PCT-Anmeldung WO 98/02931 wird ein Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganinterkalationsoxiden beschrieben, welches aus der Reaktion von  $\text{LiOH}$ ,

MnO<sub>2</sub> und mindestens einem polyfunktionellen Alkohol besteht, der eine Temperaturbehandlung folgt.

Während die bekannten Herstellverfahren zu gewissen Verbesserungen der Eigenschaften von Lithiuminterkalationsoxiden führten, so befriedigen sie doch nicht die hohen Anforderungen, die die Anwendung solcher Substanzen in Elektroden, insbesondere Kathoden von Lithiumionenbatterien stellen. Insbesondere ist es bisher nicht gelungen, Lithiuminterkalationsverbindungen herzustellen, welche bei ihrer Anwendung sowohl hohe spezifische Ladungen aufweisen als auch eine hohe Belastbarkeit der damit erzeugten Batterien erzielen. Ein weiterer Nachteil des Standes der Technik liegt darin, daß viele hochspezialisierte Verfahren zur Herstellung von Lithiuminterkalationsverbindungen existieren, die Variationen in der Zusammensetzung und gleichzeitig in der Morphologie sowie der Kristallstruktur der erzeugten Verbindungen nicht zulassen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Lithiuminterkalationsverbindungen mit hoher spezifischer Ladung bereitzustellen, welche je nach Verwendungszweck eine hohe Leistungsdichte oder eine hohe Energiedichte in damit hergestellten Batterien liefern können und eine hohe Belastbarkeit dieser Batterien gewährleisten. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher Lithiuminterkalationsverbindungen zur Verfügung zu stellen, mit dem eine gezielte Beeinflussung hinsichtlich einer hohen Leistungsdichte oder hohen Energiedichte der daraus gefertigten Batterien möglich ist und welches auf eine unterschiedliche elementare Zusammensetzung der Lithiuminterkalationsverbindungen und auf verschiedene Morphologien anwendbar ist. Außerdem bestand eine Aufgabe darin, Elektroden bereitzustellen, die beim Einsatz in Batterien eine hohe Belastbarkeit, hohe spezifische Ladung sowie hohe Leistungsdichte oder hohe Energiedichte dieser Batterien erzielen. Eine zusätzliche Aufgabe bestand darin, sekundäre Lithiumionenbatterien bereitzustellen, die über eine hohe Belastbarkeit, hohe Energieabgabe und/oder hohe Leistung verfügen und preisgünstig für verschiedene Kristallstrukturen herstellbar sind.

Es wurde überraschend gefunden, daß die spezifische Ladung von Lithiuminterkalations-

verbindungen hoch ist und die Belastbarkeit von daraus hergestellten Batterien verbessert werden kann, wenn Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit besonderer Morphologie, nämlich in Form von Agglomeraten eingesetzt werden, wobei die Agglomerate eine gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von 0,1 bis 3 m<sup>2</sup>/g, eine am d<sub>50</sub>-Wert bestimmte Agglomeratgröße von größer als 6 µm, einen am d<sub>90</sub>-Wert bestimmten Durchmesser von 100 µm oder kleiner und Intraporen mit einer Größe von 0,3 µm bis d<sub>50</sub>/4 besitzen, sowie ein Intraporenvolumen von mindestens 0,08 ml/g aufweisen.

Dabei soll unter dem Begriff Morphologie das Zusammenwirken der Partikeleigenschaften Porosität ( Porenvolumen), Teilchen- oder Agglomeratgröße ( Durchmesser) und spezifische Oberfläche verstanden werden. Als Agglomerate werden Gebilde bezeichnet, die aus mehreren kleinen, mit einer gewissen Festigkeit verbundenen Teilchen zusammengesetzt sind und bei denen ein Durchmesser, eine spezifische Oberfläche und Poren feststellbar sind.

Des weiteren wurde gefunden, daß sich derartige Lithiuminterkalationsverbindungen mit einem Verfahren herstellen lassen, welches umfaßt:

a) Herstellen eines innigen Gemisches aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Übergangsmetallverbindungen und darauffolgendes Tempern und Mahlen, wobei eine feinteilige Mischung erhalten wird;

b) Suspendieren des feinteiligen Gemisches in Wasser unter Zusatz eines mindestens teilweise wasserlöslichen polymeren Bindemittels und nachfolgendes Sprühtrocknen, wobei Agglomerate erhalten werden; und

c) Tempern der trockenen Agglomerate in oxidierender Atmosphäre bei 450 °C bis 900 °C.

Auch wurde gefunden, daß Dünnschichtelektroden, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lithiuminterkalationsverbindungen mit der erfindungsgemäßen Morphologie enthalten, in Batterien eine hohe spezifische Ladung, eine hohe Belastbarkeit

und je nach gewünschtem Einsatzzweck eine hohe Leistungsdichte oder eine hohe Energiedichte erzielen.

Solche Dünnschichtelektroden werden nach dem folgenden, an sich bekannten, allgemeinen

5 Verfahren hergestellt:

In einem mit der erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindung, Graphit und Leitruß gefüllten Gefäß werden die Pigmente gut vermischt. Anschließend wird dem Pigmentgemisch eine Lösung aus einem allgemein gebräuchlichen Elektrodenbindemittel und einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in geeigneter Menge zugegeben und  
10 innig mit den Pigmenten vermischt. Die so erhaltene Suspension wird auf eine dünne Aluminiumfolie aufgerakelt oder -gegossen. Anschließend wird das Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur entfernt. Die beschichtete Folie wird zwischen Stahlwalzen verpreßt und im Vakuum wasserfrei getrocknet. Die so hergestellten beschichteten Formkörper sind als Dünnschichtelektroden zur Herstellung von sekundären Lithiumionenbatterien einsetzbar.

15 Es wurde weiterhin gefunden, daß sekundäre Lithiumionenbatterien, welche die erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode enthalten, eine hohe Belastbarkeit bei gleichzeitig hoher Energiefreisetzung oder hoher Leistung aufweisen und gleichzeitig kostengünstig herstellbar sind.

Solche sekundären Lithiumionenbatterien werden in an sich bekannter Weise hergestellt  
20 und bestehen im wesentlichen aus einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode, einem Separator und einem Elektrolyten in einem Gehäuse. Für die erfindungsgemäßen sekundären Lithiumionenbatterien werden die erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material mit einem geeigneten, an sich bekannten Bindemittel in der positiven Elektrode verwendet, während als aktives Material für die negative Elektrode  
25 Graphit oder Kohlenstoff oder eine andere zur Aufnahme von Lithiumionen fähige Wirtssubstanz mit einem geeigneten, an sich bekannten Bindemittel eingesetzt wird.



Die erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen zeichnen sich durch besonders gute Verarbeitungs- und elektrische Eigenschaften aus und gestatten die Verbindung von normalerweise widersprüchlichen Eigenschaften, zum Beispiel die Kombination einer hohen spezifischen Oberfläche mit einem gleichzeitig hohen  $d_{50}$ -Wert.

5

Die gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche der erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen liegt im Bereich von  $0,1\text{--}3\text{ m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von  $0,3\text{--}1,5\text{ m}^2/\text{g}$  und ganz bevorzugt von  $0,5\text{--}1,2\text{ m}^2/\text{g}$ . Die Agglomerat- oder Teilchengröße, gemessen am  $d_{50}$ -Wert, ist größer als  $6\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt größer als  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Der Durchmesser der Agglomerate, gemessen am  $d_{90}$ -Wert, ist zweckmäßigerweise nicht größer als  $d_{90} = 100\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner als  $d_{90} = 50\text{ }\mu\text{m}$ , ganz bevorzugt kleiner als  $40\text{ }\mu\text{m}$ . Die Teilchen weisen eine Agglomeratstruktur auf, welche innere Poren (Intraporen) und äußere Poren (Interporen) besitzt. Als Intraporen sollen hier die Poren im Inneren von zusammenhängenden Agglomeraten bezeichnet werden, während mit Interporen die Poren bezeichnet werden, die abhängig von der Agglomeratgröße und -form, der Teilchengrößenverteilung und der daraus resultierenden Packungsdichte zwischen den einzelnen Agglomeraten auftreten.

10

Die Größe der Intraporen  $d_{\text{intra}}$  hängt von der Agglomeratgröße  $d_{50}$  ab. Intraporen sind stets gleichgroß oder kleiner als ein Viertel der Agglomeratgröße  $d_{50}$  und sind gleichgroß oder größer als die Oberflächenrauigkeit der Teilchen oder Agglomerate von  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ . Damit ergibt sich für den Größenbereich der Intraporen folgender Zusammenhang:

20

$$\text{Größe der Intraporen: } 0,3\text{ }\mu\text{m} \leq d_{\text{intra}} \leq d_{50}/4$$

25

Das Intraporenvolumen ist das kumulative Intrusionsvolumen im Größenbereich der Intraporen. Die erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen haben ein Intraporenvolumen von mindestens  $0,08\text{ ml/g}$ . Die Größe der Intraporen und das Intraporenvolumen bestimmen die Leistungsfähigkeit und den bevorzugten Einsatzbereich der erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen in sekundären Lithiumionenbatterien. So eignen sich diese Lithiuminterkalationsverbindungen umso besser zur Herstellung von Batterien,

30

bei denen eine hohe Anfangsleistung und schnelle Energiefreisetzung, das heißt eine hohe Pulsbelastbarkeit, gewünscht ist, je größer die Intraporen und das Intraporenvolumen sind. Ist dagegen eine hohe Energieerzeugung gewünscht, werden für Intraporengröße und Intraporenvolumen kleinere Werte gewählt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen in Agglomeratform besteht mindestens aus drei Schritten:

- I. Herstellung einer partikulären Vorläuferverbindung durch inniges Mischen, Tempern und Mahlen der Ausgangsstoffe,
- 10 II. Herstellung einer Suspension dieser partikulären Vorläuferverbindung in Wasser unter Zusatz eines polymeren Bindemittels, gefolgt von deren Sprühtrocknung, wobei Agglomerate erhalten werden, und
- III. einem Temperschritt, bei dem die erfindungsgemäße poröse Lithiuminterkalationsverbindung erhalten wird.

- 15 Nachfolgend wird stellvertretend für verschiedene Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen die Synthese eines Lithiummanganinterkalationsoxids mit der erfindungsgemäßen Morphologie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben:

- 1.1. Inniges Mischen der Einsatzstoffe  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und Manganoxid  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Als Einsatzstoffe für die Herstellung eines Lithiummanganinterkalationsoxids sind auch verschiedene andere bekannte Mangan- und Lithiumverbindungen geeignet, z.B.  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  oder Mischungen aus Lithiumoxiden oder Manganoxiden, solange das Gemisch genügend aktiven Sauerstoff enthält. Als Manganverbindung ist  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und als Lithiumverbindung  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bevorzugt. Der aktive Sauerstoff fördert die Verbindung von Lithium mit Mangan beim Brennen. Die Menge (Anzahl Äquivalente) an aktivem Sauerstoff muß mindestens so groß sein wie die Anzahl der Lithiumatome. Aktiver Sauerstoff kann durch die Manganverbindung

20

25

eingebraucht werden, sofern die Manganwertigkeit größer als 2 ist. Jede Mn-Wertigkeit größer als 2 liefert ein Äquivalent aktiven Sauerstoff, jede Mn-Wertigkeit größer als 3 liefert zwei Äquivalente aktiven Sauerstoff, usw. Aktiver Sauerstoff kann auch durch die Lithiumverbindung eingebracht werden, wobei jede formale Li-Wertigkeit größer als 1 (z.B.  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) ein Äquivalent aktiven Sauerstoff liefert.

Der Mischvorgang dauert im allgemeinen zwischen 10 und 60 Minuten, bevorzugt jedoch 15 bis 45 Minuten. Als Mischer sind dabei alle gebräuchlichen Mischertypen einsetzbar, bevorzugt Mischer mit eingebauten Mahlwerkzeugen.

1.2. Temperung der Mischung, zweckmäßigerweise in einem Drehrohrofen, unter  $\text{N}_2$ , Argon, Luft, Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltendem Gas bei 600-1000 °C mit einer Verweilzeit von 15-120 Minuten. Die Temperung findet bevorzugt unter Stickstoff mit einer Temperatur von 700 bis 900 °C und einer Verweilzeit von 30 - 90 Minuten statt.

1.3. Mahlung der getemperten Mischung, bis ein feinteiliges Gemisch erhalten wird. Als geeignete Mühlen seien hier beispielsweise Stiftmühlen, Pralltellermühlen, Universalmühlen, Strahlmühlen o. ä., gegebenenfalls mit Sichtung, genannt. Es können auch mehrere Mahlprozesse hintereinander in gleichen oder verschiedenen Mühlen ausgeführt werden.

Die Mahlung erfolgt solange, bis die Korngrößen der erhaltenen Partikel  $d_{90}$ -Werte von kleiner als 30  $\mu\text{m}$  erreicht haben.

1.4. optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: erneute Temperung wie in Punkt 1.2, wobei die Temperatur gleich oder höher sein kann als in Punkt 1.2, jedoch nicht höher als 1000 °C und bevorzugt nicht höher als 900 °C ist. Die Verweilzeit liegt ebenfalls bei 15 -120 Minuten.

1.5. optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: erneute Mahlung wie in Punkt 1.3., wobei eine gleiche oder eine andere Mühle als bei 1.3 gewählt werden kann und gleiche oder von 1.3 verschiedene Korngrößen und Korngrößenverteilungen erzielt werden.

- 2.1. Herstellung einer Suspension der mit den Arbeitsschritten 1.1 bis 1.3 oder 1.1 bis 1.5 erzeugten partikulären Vorläuferverbindung in Wasser unter Zusatz eines mindestens teilweise wasserlöslichen, polymeren Bindemittels (wobei unter polymer mindestens ein Vielfaches, also mindestens Dreifaches eines oder mehrerer Monomeren verstanden werden soll).

Als polymere Bindemittel sind Wasserstoffbrücken bildende Polymere wie Zellulose, Stärke, Gelatine, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetate in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Feststoffe, geeignet. Wird weniger Bindemittel eingesetzt, reicht dessen bindende Wirkung in der Regel nicht aus, um in den weiteren Arbeitsschritten die gewünschte Agglomeratbildung in ausreichendem Umfang zu gewährleisten. Eine über den angegebenen Bereich erhöhte Menge an polymerem Bindemittel steigert die bindende Wirkung bei erheblichem Kostenanstieg kaum, kann jedoch bei den im weiteren Verfahren vorherrschenden hohen Temperaturen zur spontanen Verbrennung der Produkte führen.

Bevorzugt wird Polyvinylalkohol in einer Menge von 1 bis 2 Gew.% als polymeres Bindemittel zugesetzt.

Die Herstellung der Suspension kann nach allgemein bekannten Verfahren unter Verwendung bekannter Apparaturen, z. B. Kessel oder Rührwerke, erfolgen.

- 2.2. Trocknung der Suspension unter Bildung von Agglomeraten der partikulären Vorläuferverbindung. Die Trocknung wird dabei als Sprühtrocknung mittels dafür als geeignet bekannter Verfahren und Apparaturen ausgeführt. Dabei ist es bevorzugt, wenn der Sprühtrockner mit einer Zweistoffdüse oder einer Zerstäuberscheibe mit hoher Geschwindigkeit betrieben wird. Die Trocknung erfolgt bei einer Abgas-temperatur von 100 bis 150 °C, bevorzugt von 105 bis 120 °C. Die Restfeuchte der erhaltenen getrockneten Agglomerate sollte 5% nicht überschreiten. Die Agglomerate sollten anschließend nicht mehr angefeuchtet oder gemahlen werden.

3. Temperung der trockenen Agglomerate unter einer oxidierenden Atmosphäre bei 450-900 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.

Bei diesem Schritt wird das Bindemittel im allgemeinen rückstandslos abgebrannt. Die Temperung kann dabei in einem Drehrohrofen bevorzugt bei 725°C bis 900°C und - falls der Ofen mit mehreren Heizzonen ausgestattet ist - einer in der letzten Heizzone abgesenkten Temperatur von 450-750 °C ausgeführt werden. Die Verweilzeit beträgt bevorzugt 0,5-6 Stunden. Die oxidierende Atmosphäre wird bevorzugt mit Sauerstoff erzeugt.

Die Temperung kann ebenso in einem stationären Ofen unter einer oxidierenden Atmosphäre bei einer bevorzugten Temperatur von 600°C bis 750 °C mit einer Verweilzeit von bevorzugt mehr als 5 Stunden erfolgen. Auch hier wird die oxidierende Atmosphäre bevorzugt mit Sauerstoff erzeugt.

4. Optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: Suspendieren der Lithiummanganoxid-interkalationsverbindung unter Zusatz eines oder mehrerer alkalischer Lithiumsalze in Wasser und anschließendes Sprühtrocknen bei Temperaturen von 100°C bis 400 °C. Geeignete alkalische Lithiumsalze sind z.B.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  oder Gemische aus zwei oder mehreren davon. Bevorzugt wird  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eingesetzt. Der Sprühtrocknung kann sich eine Nachtrocknung bei Temperaturen von 100 bis 300 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, bevorzugt in Luft, anschließen.

Zur Erleichterung der Sinterung kann in den Arbeitsschritten 1.1 bis 2.2 ein Sinterhilfsmittel in einer Konzentration von 0,1 bis 3 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt, hinzugefügt werden. Die Zugabe des Sinterhilfsmittels erfolgt dabei vorzugsweise bei der Herstellung der Mischung, Schritt 1.1, aber auch bei der Herstellung der Suspension, Schritt 2.1. Als Sinterhilfsmittel wird vorzugsweise ein Boroxid, und besonders bevorzugt  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , eingesetzt.

Es ist auch möglich, die Agglomerate im Arbeitsschritt 3 zunächst unter nicht oxidierenden Bedingungen zu tempern. Diesem Schritt muß jedoch notwendigerweise eine Temperung unter einer oxidierenden Atmosphäre wie im Schritt 3 beschrieben folgen. Diese Verfahrensweise erhöht Dauer und Kosten des Herstellungsverfahrens stark und ist daher nicht  
5 bevorzugt.

Dünnschichtelektroden, welche die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten agglomerierten Lithiumoxidverbindungen enthalten, können wie folgt hergestellt werden:

In einen mit Stahlkugeln gefüllten Metallzylinder werden die erfindungsgemäße  
10 Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindung, Graphit und Leitrub eingewogen. Der Zylinder wird verschlossen und auf einem Rollbrett gerollt, wobei die Pigmente gut vermischt werden. Anschließend wird dem Pigmentgemisch eine Lösung aus einem allgemein gebräuchlichen Elektrodenbindemittel, beispielsweise einem fluorhaltigen Polymeren mit einem Fluorgehalt von größer als 50 Gew.%, und einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in geeigneter Menge zugegeben und der Zylinder  
15 wiederum auf dem Rollbrett gerollt, bis eine maximale Teilchengröße im Bereich von 10 bis 90 µm unterschritten wird. Die so erhaltene Suspension wird auf eine dünne Aluminiumfolie aufgegossen und eine Naßschichtdicke von 150 bis 600 µm mittels eines Rakels mit einstellbarer Spaltgröße eingestellt. Anschließend wird das Lösungsmittel  
20 entfernt und die Folie bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 150 °C getempert. Zur Einstellung einer niedrigeren Porosität wird die beschichtete Folie unter Druck zwischen Stahlwalzen verpreßt. Anschließend wird die Folie in geeignet große Teile zerlegt und diese im Vakuum wasserfrei getrocknet.

25 Zur Herstellung einer sekundären Lithiumionenbatterie wird eine nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Dünnschichtelektrode als Kathode verwendet. Als Anode wird eine Lithiumelektrode oder eine Dünnschichtelektrode eingesetzt, welche aus Graphit, Kohlenstoff oder einem anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Material und einem geeigneten Bindemittel besteht. Diese Elektroden werden zusammen  
30 mit einem Separator und einem Elektrolyten sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen

in einem Gehäuse zu einer Sekundärbatterie zusammengesetzt und geladen. Derart hergestellte sekundäre Lithiumionenbatterien weisen hervorragende Gebrauchseigenschaften auf.

5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lithiumoxidinterkalationsverbindungen weisen die in Anspruch 1 beschriebene Morphologie auf und lassen sich vorteilhaft zur Herstellung von Dünnschichtelektroden verwenden. Die erfindungsgemäßen Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen beeinflussen die Gebrauchseigenschaften von sekundären Lithiumionenbatterien, die solche als aktives Material der  
10 positiven Elektrode enthalten, in großem Maße positiv. So ist es zum Beispiel möglich, durch Einstellung des Intraporenvolumens auf die erforderlichen Werte die vorzugsweise Eignung der Interkalationsverbindungen für Zellen mit hoher Leistung oder hoher Energiefreisetzung im voraus zu bestimmen, wobei sowohl eine hohe spezifische Ladung wie auch eine hohe Belastbarkeit der Zellen gewährleistet werden kann.

15

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die erhaltenen Lithiuminterkalationsverbindungen unabhängig von der Art der außer Lithium und Sauerstoff noch vorhandenen anderen Elemente, z. B. Cobalt und/oder Nickel, und unabhängig von ihrer Kristallstruktur (Spinell oder Schichtstruktur) mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in der erfindungsgemäßen Morphologie hergestellt werden können und die damit verbundenen Vorteile  
20 aufweisen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Figuren 1 und 2 sowie mehrerer Beispiele genauer beschrieben werden, ist jedoch nicht auf diese beschränkt.

25

Fig. 1 zeigt die Beziehung zwischen dem Porendurchmesser und dem kumulativen Porenintrusionsvolumen für einen Li/ Mn-Spinell a gemäß Beispiel 1

Fig. 2 zeigt die elektronenmikroskopisch vergrößerte Aufnahme eines Li/ Mn-Spinells b gemäß Beispiel 2

30

## Ausführungsbeispiele:

### Beispiel 1: Herstellung eines Li/Mn-Spinells a

#### 5 1.1. Mischen

In einem Trommelmischer mit 3 Messerköpfen (2 m<sup>3</sup> Inhalt, Firma Lödige) wurden 712 kg Manganoxid (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> der Firma Fermac, Ludwigshafen, nach Mahlung in einer Stiftmühle 250 Z der Firma Alpine) und 184,5 kg Lithiumcarbonat (kleiner 40 µm gemahlene Ware  
10 der Firma Chemetall, Frankfurt) in 30 Minuten gemischt. An der Mischung wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,7 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche: 12 m<sup>2</sup>/g.

#### 1.2. und 1.3. Temperung unter N<sub>2</sub> und Mahlung

15

Die Mischung aus 1.1 wurde in einem gasbeheizten Drehrohrofen (Firma Elino, 3,2 m Länge der Heizzone, 300 mm Durchmesser) getempert. Die Brenntemperatur betrug 750±10 °C. Durch das Rohr wurden 11 m<sup>3</sup> Stickstoff pro Stunde im Gleichstrom geleitet. Die Ofenatmosphäre wurde durch eine Taktschleuse am Rohrende gegen die Umgebungs-  
20 luft geschützt, so daß der Sauerstoffgehalt im Drehrohr unter 1% sank. Die Mischung wurde mit ca. 30-40 kg/h in das Rohr dosiert. Das Rohr drehte sich mit 2 Umdrehungen pro Minute. Die Neigung des Rohres lag bei 0,5 Grad, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 1 Stunde betrug. Ein Vorlauf von wenigen Kilogramm Produkt wurde verworfen. Anschließend wurden 500 kg Brennware gesammelt. Das Produkt wurde  
25 in einer Stiftmühle (250 Z Firma Alpine) gemahlen. Es wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte: 1,0 g/ml, spezifische Oberfläche: 3 m<sup>2</sup>/g.

#### 1.4. und 1.5. Temperung unter N<sub>2</sub> und Mahlung



Die gemahlene Brennware aus 1.3 wurde in dem gasbeheizten Drehrohrföfen (siehe oben) erneut getempert. Die Brenntemperatur betrug 825°C. Durch das Rohr wurden  $10 \pm 1 \text{ m}^3/\text{h}$  Stickstoff im Gleichstrom durchgeleitet. Die Ofenatmosphäre wurde durch eine Takt-  
5 Drehschleuse am Rohrende gegen die Umgebungsluft geschützt, so daß der Sauerstoffgehalt im Drehrohr unter 1% lag. Die Mischung wurde mit ca. 25 kg/h in das Rohr dosiert. Das Rohr drehte sich mit 2 Umdrehungen pro Minute. Die Neigung des Rohres lag bei 0,5 Grad, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 1 Stunde betrug. Ein Vorlauf von wenigen Kilogramm Produkt wurde verworfen. Anschließend wurden 169,5 kg Brennware gesammelt. Das Produkt wurde in einer Stiftmühle (250 Z Firma Alpine) gemahlen. Es  
10 wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte: 1,4 g/ml, spezifische Oberfläche:  $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 1.5.1 Wiederholung der Mahlung

15 Da das Produkt aus 1.5 noch geringfügig kratzende Anteile enthielt, wurde die Mahlung einer Teilmenge von 54 kg in einer Mühle mit Sicherterrad (Typ ZPS 50, Firma Alpine) wiederholt. Die Mühlenrotordrehzahl lag bei 15000 U.p.M., das Sicherterrad drehte sich mit 4000 U.p.M. Es wurden folgende Meßwerte der sichtergemahlenen Ware erhalten: Schüttdichte: 1,0 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche:  $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  
20 Teilchengrößenverteilung:  $d_{10} = 1,0 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 3,0 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 14 \text{ }\mu\text{m}$ .

#### 2.1 und 2.2. Herstellung und Trocknung der Suspension

Es wurde eine Suspension von 2 kg der sichtergemahlenen Ware aus 1.5.1, 4 Liter Wasser  
25 und eine Lösung von 20 g Polyvinylalkohol (Mowiol 5-88, Firma Hoechst) in 2 Liter Wasser (welche zweckmäßigerweise zuvor in der Siedehitze hergestellt wird) in einem Becherglas gerührt und in einem Sprühtrockner (Firma Niro, Typ Minor) unter Verwendung eines Zerstäuberrades in ca. 1,5 Stunden getrocknet. Der Zerstäubergasdruck betrug ca. 4,8 bar. Die Heizgastemperatur betrug  $350 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , die Abgastemperatur lag bei  
30  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei dieser Synthese wurden 1,45 kg Pigment im Sammelgefäß unter dem

Zyklon isoliert. Es wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 1,1 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche: 1,5 m<sup>2</sup>/g.

### 3. Temperung unter einer oxidierenden Atmosphäre

5

Das sprühgetrocknete Pulver aus 2.2 wurde in einem elektrisch beheizten Drehrohrföfen getempert. Das Pulver wurde mit ca. 0,1 kg/h in das Rohr dosiert. Die maximale Brenntemperatur betrug 775°C (Länge der Heizzone 78 cm). Durch das Rohr (Durchmesser 5 cm) wurden 50 l/h Sauerstoff im Gleichstrom geleitet. Das Rohr drehte sich mit 1/2 Umdrehung pro Minute, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 1 Stunde erreichte. Die Neigung des Rohres lag bei 5 Grad. Eine kleine Teilmenge (Vorlauf) wurde verworfen. Anschließend wurden 1,4 kg Brennware gesammelt. Es wurden folgende Meßwerte erhalten:

10

15 Schüttdichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte: 1,1 g/ml, spezifische Oberfläche: 0,7 m<sup>2</sup>/g, pH: 8,9, Teilchengrößenverteilung: d<sub>10</sub> = 10 µm, d<sub>50</sub> = 27 µm, d<sub>90</sub> = 44 µm.

Die Porengrößenverteilung in der entstandenen Lithiummanganspinellinterkalationsverbindung wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode bestimmt. Deutlich waren Poren der Größe von etwa 1 µm erkennbar. Das inkrementelle Intrusionsvolumen bei 1 µm Porengröße erreichte ein lokales Maximum von 0,01 ml/g. Weiterhin wurden Poren (Interporen) von 10 µm Größe beobachtet, was daran erkennbar war, daß das inkrementelle Intrusionsvolumen bei 10 µm Porengröße ein lokales Maximum von 0,07 ml/g erreichte. Das Intraporenvolumen, also das kumulative Intrusionsvolumen im Größenbereich der Intraporen von 0,3 bis 6,8 µm dieses Spinells betrug 0,20 ml/g. Die Beziehung von kumulativem Intrusionsvolumen und Porendurchmesser ist in Figur 1 dargestellt.

20

25

Anschließend wurden die Pulverladungsdaten bestimmt. Es wurde ein Wert von 109 Ah/kg Pulver bei der 5. Entladung (Lithium-Einlagerung) gefunden.

30

## Beispiel 2: Herstellung eines Li/Mn-Spinells b

Die Schritte 1.1 bis 1.5.1 aus Beispiel 1 wurden wiederholt.

### 5 2.1. und 2.2. Herstellung und Trocknung der Suspension

Es wurde eine Suspension von 4 kg der sichtergemahlenen Ware aus 1.5.1, 3 Liter Wasser und eine Lösung von 60 g Polyvinylalkohol (Mowiol 5-88, Firma Hoechst) in 2 Liter Wasser (welche zweckmäßigerweise zuvor in der Siedehitze hergestellt wird) in einem  
10 Becherglas gerührt und in einem Sprühtrockner (Firma Niro, Typ Minor) unter Verwendung einer Zweistoffdüse in ca. 3 Stunden getrocknet. Die Heizgastemperatur betrug  $240 \pm 20$  °C, die Abgastemperatur lag bei  $105 \pm 3$  °C. Der Zerstäubergasdruck betrug ca. 1,8 bar.

### 15 3. Temperung unter einer oxidierenden Atmosphäre

Das sprühgetrocknete Pulver aus 2.2 wurde in einem elektrisch beheizten Drehrohrföfen getempert. Das Pulver wurde mit ca. 4,5 kg/h in das Rohr dosiert. Die Brenntemperatur betrug 775°C (Länge der Heizzone 140 cm). Durch das Rohr (Durchmesser 25 cm) wurden  
20  $1,5 \text{ m}^3$  pro Stunde Sauerstoff im Gleichstrom geleitet. Das Rohr drehte sich mit  $4/3$  Umdrehungen pro Minute und wurde jede Viertel-Umdrehung eine Minute lang angehalten, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 4 Stunden erreichte. Die Neigung des Rohres lag bei 0,25 Grad. Eine kleine Teilmenge (Vorlauf) wurde verworfen. Anschließend wurden 6,9 kg Brennware gesammelt. Es wurden folgende  
25 Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 1,0 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche:  $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ , pH: 8,1, Teilchengrößenverteilung:  $d_{10} = 6 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 15 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 28 \text{ }\mu\text{m}$ .  
Anschließend wurden die Pulverladungsdaten bestimmt. Es wurde ein Wert von 115 Ah/kg für die 5. Entladung des Pulvers ermittelt.

#### 4. Suspendieren und Sprühtrocknen mit $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Es wurde eine Suspension von 2,95 kg der Brennware aus 3., 2,95 Liter Wasser und 29,5 g Lithiumcarbonat mit einem Turrax-Dispergieraggregat in einem Becherglas gerührt und in  
5 einem Sprühtrockner (Firma Niro, Typ Minor) unter Verwendung einer Zweistoffdüse in 1 Stunde getrocknet. Die Heizgastemperatur betrug  $350 \pm 10$  °C, die Abgastemperatur lag bei  $108 \pm 4$  °C. Der Zerstäubergasdruck betrug 2,2 bar. Es wurden 2,2 kg Li/Mn-Spinell mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Schicht erhalten. Die Teilchengrößenverteilung war folgendermaßen:  $d_{10} = 5$  µm,  $d_{50} = 12$  µm,  $d_{90} = 24$  µm, spezifische Oberfläche:  $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Zuletzt wurde das Pulver 1  
10 Stunde in einem Trockenschrank bei 300 °C an Luft getrocknet.

Auf einer elektronenmikroskopisch vergrößerten Aufnahme ( siehe Figur 2) waren zusammenhängende, kugelförmige, poröse Agglomerate von etwa 10-20 µm Durchmesser zu erkennen. Die Agglomerate erschienen zusammengesetzt aus an Kanten teilweise  
15 versinterten Primärteilchen von 1-3 µm Durchmesser. Im Inneren der kugelförmigen Aggregate waren Poren (Intraporen) von etwa 1 µm Größe gut erkennbar.

Die Porengrößenverteilung wurde außerdem mit der Quecksilberporosimetriemethode bestimmt. Deutlich war eine Häufung von Poren der Größe  $1,0 \pm 0,5$  µm erkennbar; das  
20 inkrementelle Intrusionsvolumen erreichte bei 1 µm Porengröße ein lokales Maximum von

0,01 ml/g. Weiterhin wurden Poren (Interporen) von  $4,5 \pm 1,5$  µm Größe beobachtet, was daran zu erkennen war, daß das inkrementelle Intrusionsvolumen bei 5 µm Porengröße ein lokales Maximum von 0,048 ml/g erreichte. Das kumulative Intrusionsvolumen im Bereich  
25 von 0,3 bis 3 µm ( Intraporenvolumen) betrug 0,14 ml/g.

Bei der Bestimmung der Pulverladungsdaten wurde ein Wert von 107 Ah/kg bei der 5. Entladung gefunden.

Die elektronenmikroskopisch vergrößerte Aufnahme eines auf diese Weise hergestellten  
30 Li/Mn Spinells zeigt Figur 2.

**Beispiel 3: Herstellung einer pigmentbeschichteten Dünnschichtelektrode 1**

In einen Metallzylinder von 6 Liter Volumen, welcher mit 3100 g Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 4 bis 6 mm gefüllt war, wurden folgende Pigmente eingewogen: 1223 g Lithiummanganoxid (Li/Mn-Spinell) gemäß Beispiel 1 mit einer spezifischen Oberfläche von 0,7 m<sup>2</sup>/g, 72 g Leitruss mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 40 bis 400 m<sup>2</sup>/g und 72 g Graphit. Der Metallzylinder wurde verschlossen und die Pigmente durch Rollen auf dem Rollbrett gut durchmischt. Anschließend wurden 81 g eines Copolymeren aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen in einem Lösungsmittelgemisch aus 980 g Tetrahydrofuran (THF) und 245 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zugegeben. Die Mischung wurde 3,5 Stunden auf dem Rollbrett gerollt, bis die maximale Teilchengröße 28 µm erreicht hatte. Die Pigmentsuspension wurde von den Stahlkugeln abgesiebt. Anschließend wurde die Suspension mittels einer Motorrakel mit einstellbarer Spaltgröße auf eine 25 µm dicke Aluminiumfolie gegossen. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel wurde die beschichtete Folie 2 Stunden lang bei 160 °C getempert und anschließend zwischen zwei Stahlwalzen unter einem Druck von 6 bar verpreßt. Zur Herstellung von Prüflingen wurden Scheiben von 36 mm Durchmesser ausgestanzt und über Nacht im Vakuum wasserfrei getrocknet. Es wurde ein Flächengewicht von 275 g pro Quadratmeter gefunden. Die Schichtdicke betrug 115 µm und die Porosität 34 Vol.%. Der spezifische Widerstand der Schicht einschließlich der Folie und des Übergangswiderstandes wurde mit 65 Ωcm bestimmt.

Die Prüflinge wurden in einer elektrochemischen Zelle mit Lithiummetall als Gegenkathode geprüft. Für die Elektrode gemäß Beispiel 3 wurden folgende elektrochemische Werte gemessen [Li-Auslagerung (Ladung) / Li- Einlagerung (Entladung)] :

Kapazität 1. Zyklus: 112/104 mAh/g für die Schicht und 132/122 mAh/g für den Spinell  
Kapazität 10. Zyklus: 99/98 mAh/g für die Schicht und 117/115 mAh/g für den Spinell  
Belastbarkeit: 96,5 %

**Beispiel 4: Herstellung einer pigmentbeschichteten Dünnschichtelektrode 2**

In eine Apparatur gemäß Beispiel 3 wurden folgende Pigmente eingewogen: 1259 g Lithiummanganoxid (Li/Mn-Spinell) gemäß Beispiel 2 mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 m<sup>2</sup>/g, 76 g Leitruß mit einer spezifischen Oberfläche von 40 bis 400 m<sup>2</sup>/g und 76 g Graphit. Nach der Durchmischung der Pigmente wurde eine Lösung aus 86 g eines polymeren fluorhaltigen Bindemittels mit einem Fluorgehalt von 70 Gew.% in einem Lösungsmittelgemisch aus 769 g Tetrahydrofuran (THF) und 330 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zugegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden auf dem Rollbrett gerollt, bis die maximale Teilchengröße 14 µm erreicht hatte. Die Pigmentsuspension wurde wie in Beispiel 3 weiterbehandelt und anschließend auf eine Aluminiumfolie gegossen, getempert und verdichtet. Zur Herstellung von Prüflingen wurden Scheiben von 36 mm Durchmesser ausgestanzt und über Nacht im Vakuum wasserfrei getrocknet. Es wurde ein Flächengewicht von 251 g pro Quadratmeter gefunden. Die Schichtdicke betrug 104 µm und die Porosität 33 Vol.%. Der spezifische Widerstand der Schicht einschließlich der Folie und des Übergangswiderstandes wurde mit 120 Ωcm bestimmt. Die Prüflinge wurden in einer elektrochemischen Zelle mit Lithiummetall als Gegenkathode geprüft.

Für die Elektrode gemäß Beispiel 4 wurden folgende elektrochemische Werte gemessen:  
Kapazität 1.Zyklus: 102/95 mAh/g für die Schicht und 122/113 mAh/g für den Spinell  
Kapazität 10. Zyklus: 92/91 mAh/g für die Schicht und 109/108 mAh/g für den Spinell  
Belastbarkeit: 95,2 %

**Vergleichsbeispiel:**

25

In eine Apparatur gemäß Beispiel 3 wurden 1147 g eines handelsüblichen Lithiummanganoxids (Li/ Mn-Spinell) mit einem Intraporenvolumen von 0,04 ml/g im Größenbereich der Intraporen von 0,3 bis 6,8 µm sowie einem Volumen aus der Rauigkeit der Oberfläche (Poren < 0,3 µm) von 0,04 ml/g, einer spezifischen Oberfläche von 1,2 m<sup>2</sup>/g, 70 g Graphit gemäß Beispiel 3 sowie 70 g Leitruß gemäß Beispiel 3 eingewogen. Als

30

Bindemittel wurde eine Lösung von 71 g des Copolymeren aus Beispiel 3 in einem Lösungsmittelgemisch aus 890 g THF und 222 g NMP eingesetzt. Hier wurden Bindemittel- und Lösungsmittelmengen der vergrößerten Oberfläche des Spinells angepaßt.

5

Die Apparatur wurde auf dem Rollbrett gerollt bis die maximale Teilchengröße von 30 µm erreicht war. Die Beschichtung und Verdichtung der Schicht auf der Aluminiumfolie erfolgte wie in Beispiel 3. Es wurde ein Flächengewicht von 237 g/m<sup>2</sup>, eine Schichtdicke von 101 µm, eine Porosität von 34 Vol.% und ein spezifischer Widerstand (einschließlich Aluminiumfolie und Übergangswiderstand) von 25 Ωcm ermittelt.

10

Aus der so hergestellten Elektrodenfolie wurden Prüflinge mit einem Durchmesser von 36 mm ausgestanzt und in einer Zelle mit Lithiummetall als Gegenelektrode geprüft.

Es wurden folgende elektrochemische Werte gemessen:

15

Kapazität 1. Zyklus: 116/107 mAh/g für die Schicht und 139/128 mAh/g für den Spinell  
Kapazität 10. Zyklus: 107/105 mAh/g für die Schicht und 127/126 mAh/g für den Spinell  
Belastbarkeit: 85,7 %

Analytische Untersuchungen:

20

1. Porengrößenverteilung:

Die Porengrößenverteilung im Porengrößenbereich zwischen 0,01 und 100 µm wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode mit einem Autopore II Gerät (nach DIN 66133 ) bestimmt. Mit dieser Methode können u. a. Intraporen, also die Poren innerhalb eines zusammenhängenden Agglomerates und Interporen, also die Poren zwischen verschiedenen Agglomeraten erfaßt werden. Auch weitere Poren (größer als 50 µm), die sich aus der lockeren Schüttung eines Pulvers ergeben ebenso wie Poren (kleiner als ca. 0,3 µm), die mit der Rauigkeit der Oberfläche zusammenhängen, werden erfaßt.

25

30

Zusätzlich können Intraporen mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen sichtbar gemacht werden. Interporen sind natürlicherweise von der Teilchengröße, der Teilchengrößenverteilung und der Form abhängig. So beträgt die Interporengröße in etwa ein Drittel der Teilchengröße.

5

## 2. Spezifische Oberfläche:

Die spezifische Oberfläche (BET) wurde mit einem Ströhlein-Areameter der Firma Ströhlein, Düsseldorf, nach dem Einpunkt-Differenz-Verfahren nach Haul und Dümbgen (in Anlehnung an DIN 66131) bestimmt. Die Trocknung der Pigmente erfolgte bei 140 °C während mindestens 12 Stunden.

10

## 3. Teilchengrößenverteilung:

Die Teilchengrößenverteilung wurde per Laserbeugung in einem SYMPATEC HELOS Gerät bestimmt. Dabei wurde eine Spatelspitze des zu untersuchenden Pulvers in das zirkulierende Wasserbad gegeben (optische Konzentration: ca. 15-50%). Die Teilchen wurden 50 Sekunden vor und während der 10 Sekunden dauernden Messung mit Ultraschall verteilt. Bei dieser Messung wird im wesentlichen der Durchmesser der zusammenhängenden Agglomerate erfaßt.

20

## 4. Pulverladungsdaten:

Die Pulverladungsdaten wurden folgendermaßen bestimmt:

Zunächst wurden Hilfsstoffe in einer Mühle gemischt: 1 g Ruß (z.B. Vulcan XC-72 oder Ensaco 250) plus 1 g Graphit (SFG 10) plus 2,2 g PVDF (Aldrich).

25

Mit einem Schnellrührer wurde ein Lack aus 2 g Spinell plus 0,4 g Hilfsstoffe in NMP (N-Methylpyrrolidon) gerührt. Zur Herstellung der zu prüfenden Schicht wurde der Lack in bis zu 4 Wiederholungsgängen auf den jeweils vorgetrockneten und leicht erwärmten Titan-

30



Ableiter gesprüht. Die Fläche des Stromableiters betrug  $1,3 \text{ cm}^2$ . Zwischendurch wurde der Lack jedesmal mit dem Schnellrührer homogenisiert und sofort weiterverarbeitet, um einer möglichen Entmischung der Feststoffe entgegenzuwirken.

5 Der Lack wurde mit Hilfe einer Sprühpistole (air brush Sprühpistole) auf den vorgewärmten Titanableiter gesprüht und getrocknet. Der für die Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Messung kritischste Schritt war die Wägung der getrockneten Schicht auf dem Ti-Ableiter. Die Schicht wog etwa 25 mg; sie wurde mit 0,1 mg Auflösung gewogen, entsprechend einem Fehler von 0,4%, bei Differenzwägung maximal 0,8%, im Mittel  
10 jedoch weniger.

Die Elektroden wurden im Ölpumpenvakuum bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  mindestens 12 Stunden lang getrocknet, bevor sie in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten zu einer elektrochemischen Zelle zusammengebaut wurden. Als Anode wurde Lithiummetall (Aldrich,  
15 99,9%, 0,75 mm Dicke) verwendet und weiterhin wurde die handelsübliche Elektrolytlösung LP 30 (1 M  $\text{LiPF}_6$  in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat 1:1, Fa. Merck) verwendet. Der Separator war ein Glasflies von ca. 2 mm Dicke. Die Geometrie der Ladungsmeßzellen ist beschrieben in P. Novák, W. Scheifele, F. Joho, O. Haas, J. *Electrochem. Soc.* 142, 2544 (1995), siehe dort insbesondere Abbildung 1 (es wurde jedoch  
20 ohne die dort gezeigte Referenzelektrode gearbeitet).

Die Ladungen und Entladungen erfolgten im Potentialbereich zwischen 3,3 und 4,4 Volt mit konstanten Strömen von  $10 \text{ }\mu\text{A}$  pro Milligramm Oxid, was zu Lade- und Entladedauern in der Größenordnung von jeweils über 10 Stunden führte.

25 5. Folienladungsdaten:

Die Folienladungsdaten wurden folgendermaßen bestimmt:

Die mit Lithiuminterkalationsoxid beschichteten Aluminiumabschnitte (Durchmesser 36 mm) wurden in der Schleuse einer Handschuhbox bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  unter dem Vakuum einer  
30 Ölpumpe

(Druck ca.  $10^{-2}$  mbar) mindestens 12 Stunden lang getrocknet. Anschließend wurden sie unter trockener sauerstofffreier Argonatmosphäre weiterverarbeitet. Eine elektrochemische Zelle wurde hergestellt, indem ein Stapel aus dem beschichteten Aluminiumscheibchen, einem Separatorscheibchen (Celgard 2502, Firma Hoechst) und einem Lithiummetall-

5    scheibchen (Chemetall, 99%, 0,25 mm Dicke) zusammengefügt, mit handelsüblicher Elektrolytlösung LP 40 (1 M  $\text{LiPF}_6$  in Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat 1:1, Fa. Merck) getränkt und zwischen zwei abgedichteten Stahlplatten unter einem Druck von ca. 6 bar zusammengepreßt wurde. Die Stahlplatte, die die beschichtete Aluminiumfolie berührte, war der Pluspol, die Stahlplatte, die das Lithiumscheibchen berührte, war der Minuspol.

10    Die Ladungen und Entladungen erfolgten im Potentialbereich zwischen 3,3 und 4,3 Volt mit konstanten Strömen von etwa  $40 \mu\text{A}$  pro Milligramm Oxid, was zu Lade- und Entladedauern in der Größenordnung von jeweils über 2 Stunden führte. Die Ladungen und Entladungen wurden mindestens 10 mal wiederholt.

15    6. Belastbarkeit:

Die Belastbarkeit der Zelle wurde folgendermaßen bestimmt: eine geladene Zelle (Startwert 4,3 V) wurde nach der zweiten Ladung mit dem dreifachen Strom, also etwa  $120 \mu\text{A}$  pro Milligramm Oxid ( das entspricht einer Belastung von etwa  $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ), bis zur

20    Entladeendspannung von 3,3 V schnellentladen. Die dabei ermittelte Ladung wurde ins Verhältnis zur Entladung mit einem 6mal kleineren Strom ( also etwa  $20 \mu\text{A}/\text{mg}$  Oxid) gesetzt.

Belastbarkeit =  $(\text{Kapazität mit Belastung von } 3 \text{ mA}/\text{cm}^2) / (\text{Kapazität mit Belastung von } 0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2) \times 100 (\%)$ , gemessen im 2. Zyklus.

25

7. Spezifischer Widerstand:

Der spezifische Widerstand der Schicht wurde folgendermaßen bestimmt: Ein runder

30    Folienabschnitt von  $10 \text{ cm}^2$  Fläche wurde zwischen zwei Metallplatten mit 6 bar

zusammengepreßt und nach 10 Sekunden der Durchtrittswiderstand gemessen. Der spezifische Widerstand ist gleich dem Durchtrittswiderstand (Einheit  $\Omega$ ) geteilt durch die Schichtdicke (Einheit cm) mal  $10 \text{ cm}^2$ .

5    8. Verfahren zur Bestimmung des Intraporenvolumens

Das Intraporenvolumen wurde wie folgt bestimmt: Die Porengrößenverteilung im Porengrößenbereich zwischen 0,01 und 100  $\mu\text{m}$  wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode mit einem Autopore II Gerät (nach DIN 66133) bestimmt. Daneben wurde der  $d_{50}$  Wert der  
10 Teilchengrößenverteilung durch Laserbeugung bestimmt. Das Intraporenvolumen ist das Porenvolumen integriert im Bereich von 0,3  $\mu\text{m}$  bis zum Wert  $d_{50}/4$  ( $\mu\text{m}$ ).

## Patentansprüche

1. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen für Dünnschichtelektroden in Form von Agglomeraten, wobei die Agglomerate
  - eine gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von 0,1 bis 3 m<sup>2</sup>/g,
  - eine am d<sub>50</sub>-Wert bestimmte Agglomeratgröße von größer als 6 µm ,
  - einen am d<sub>90</sub>-Wert bestimmten Durchmesser von 100 µm oder kleiner undIntraporen mit einer Größe von  $0,3 \mu\text{m} \leq d_{\text{intra}} \leq d_{50}/4 \mu\text{m}$  besitzen, sowie ein Intraporenvolumen von mindestens 0,08 ml/g aufweisen.
2. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß Anspruch 1, wobei die spezifische BET-Oberfläche 0,3 bis 1,5 m<sup>2</sup>/g beträgt.
3. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß Anspruch 1, wobei die spezifische BET-Oberfläche 0,5 bis 1,2 m<sup>2</sup>/g beträgt.
4. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die am d<sub>50</sub>-Wert bestimmte Agglomeratgröße größer als 10 µm ist.
5. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei der am d<sub>90</sub>-Wert bestimmte Durchmesser kleiner als 50 µm ist.
6. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei der am d<sub>90</sub>-Wert bestimmte Durchmesser kleiner als 40 µm ist.
7. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindung gemäß Anspruch 1, wobei Lithiummanganoxid enthalten ist.

8. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindung gemäß den Ansprüchen 2 bis 6, wobei Lithiummanganoxid enthalten ist.

5 9. Verfahren zur Herstellung von Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen für Dünnschichtelektroden in Form von Agglomeraten gemäß Anspruch 1, durch

10 a) Herstellen eines innigen Gemisches aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Übergangsmetallverbindungen und darauffolgendes Tempern und Mahlen, wobei eine feinteilige Mischung erhalten wird;

15 b) Suspendieren des feinteiligen Gemisches in Wasser unter Zusatz eines mindestens teilweise wasserlöslichen polymeren Bindemittels und nachfolgendes Sprühtrocknen, wobei Agglomerate erhalten werden; und

c) Tempern der trockenen Agglomerate in oxidierender Atmosphäre bei 450°C bis 900°C.

20

10. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen für Dünnschichtelektroden in Form von Agglomeraten gemäß Anspruch 1, durch

25 a) a1) Herstellen eines innigen Gemisches aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Manganverbindungen, wobei mindestens eine dieser Verbindungen oder die Summe aus allen Verbindungen soviel aktiven Sauerstoff enthält, daß die Anzahl der Äquivalente an aktivem Sauerstoff gleich oder größer der  
30 Anzahl der Lithiumatome ist,

- a2) Tempern des Gemisches unter Stickstoff, Argon, Luft, Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas bei 600 bis 1000 °C und einer Verweilzeit von 15 bis 120 min in einem Drehrohrofen,
- 5 a3) Mahlen des getemperten Gemisches zu einer feinteiligen Mischung;
- b) Suspendieren der feinteiligen Mischung in Wasser unter Zusatz eines mindestens teilweise wasserlöslichen Bindemittels und nachfolgendes Sprühtrocknen, wobei Agglomerate erhalten werden;
- 10 c) Tempern der trockenen Agglomerate in oxidierender Atmosphäre bei 450°C bis 900 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das Tempern gemäß a2) sowie das Mahlen  
15 gemäß a3) zwei- oder mehrfach ausgeführt werden.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei das Suspendieren in Wasser unter Zusatz von Polyvinylalkohol als Bindemittel ausgeführt wird.
- 20 13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei Polyvinylalkohol in einer Menge von 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Feststoffe, zugesetzt wird.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei das Tempern in  
25 oxidierender Atmosphäre in einem Drehrohrofen bei einer Temperatur von 725°C bis 900°C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 6 Stunden ausgeführt wird.
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei das Tempern in oxidieren-  
30 der Atmosphäre in einem stationären Ofen bei einer Temperatur von 600°C bis 750°C mit einer Verweilzeit von mehr als 5 Stunden ausgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13 und 14 oder 15, wobei nach dem Tempern in oxidierender Atmosphäre der erhaltene Feststoff in Wasser unter Zusatz einer oder mehrerer alkalischer Lithiumverbindungen suspendiert und die Suspension bei einer Temperatur von 100°C bis 400°C sprühgetrocknet wird.
- 5
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die alkalische Lithiumverbindung  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen ist.
- 10
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, wobei das innige Vermischen und/oder das Suspendieren unter Zusatz eines Bindemittels in Gegenwart eines Sinterhilfsmittels mit einer Konzentration von 0,1 bis 3 %, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Feststoffe, ausgeführt wird.
- 15
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das Sinterhilfsmittel ein Boroxid ist.
- 20.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei das Sinterhilfsmittel  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ist.
21. Dünnschichtelektrode für sekundäre Lithiumionenbatterien, enthaltend eine Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindung gemäß Anspruch 1 als aktives Material.
- 20
22. Dünnschichtelektrode für sekundäre Lithiumionenbatterien, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 7 als aktives Material.
- 25
23. Dünnschichtelektrode für sekundäre Lithiumionenbatterien, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 8 als aktives Material.

24. Sekundäre Lithiumionenbatterie, enthaltend eine Lithiumoxid enthaltende Lithium-interkalationsverbindung gemäß Anspruch 1 als aktives Material der positiven Elektrode.
- 5 25. Sekundäre Lithiumionenbatterie, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 7 als aktives Material der positiven Elektrode.
26. Sekundäre Lithiumionenbatterie, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 8 als aktives Material der positiven Elektrode.



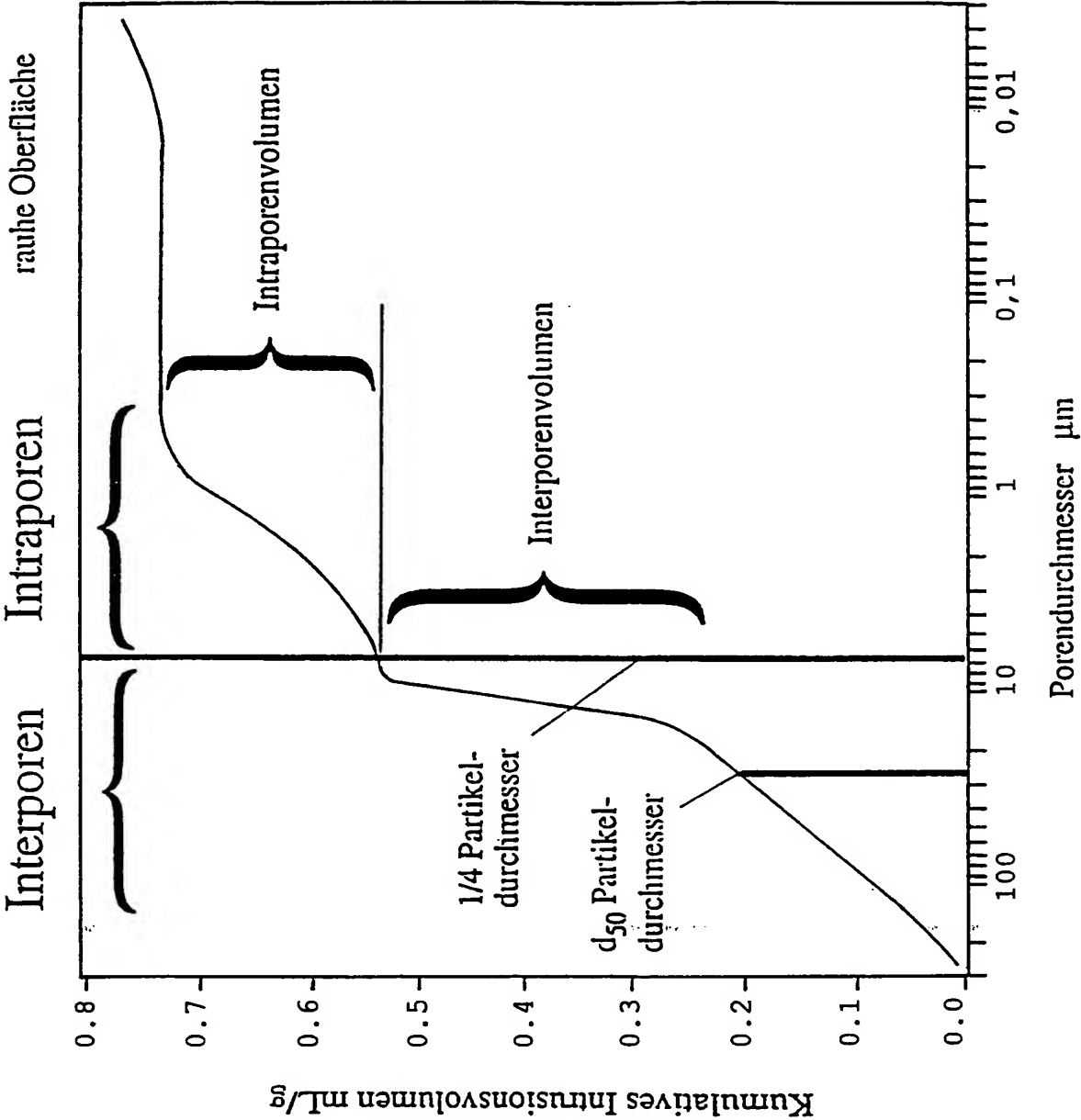
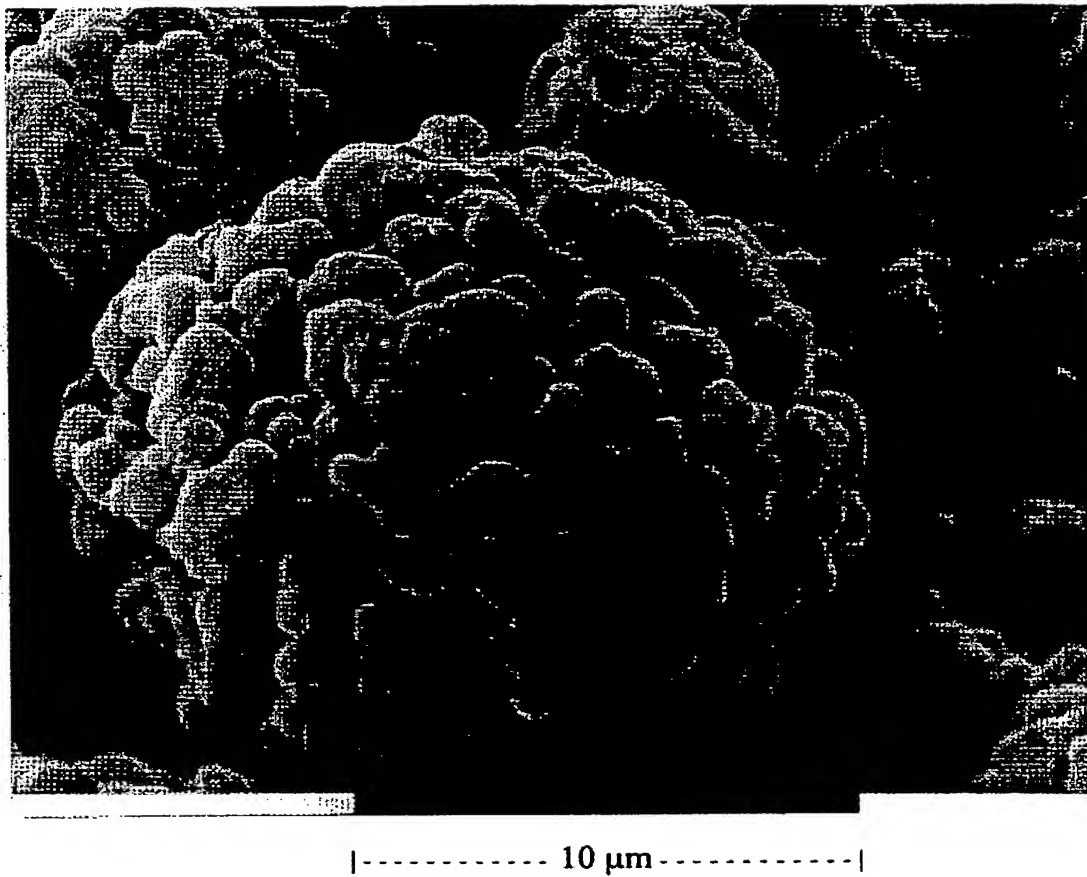


Fig. 1



**Fig. 2**





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/06768

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01G45/00 H01M4/02 H01M4/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 814 524 A (MURATA MANUFACTURING CO) 29 December 1997 (1997-12-29) abstract; claims 1,6-9	1,7-10, 21,24-26
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) & JP 11 071115 A (TOSOH CORP), 16 March 1999 (1999-03-16) abstract	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 January 1997 (1997-01-31) & JP 08 227709 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 3 September 1996 (1996-09-03) abstract	1,19, 21-26
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2000

Date of mailing of the international search report

31/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No  
PCT/EP 00/06768

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 November 1998 (1998-11-30) & JP 10 203826 A (TOSOH CORP), 4 August 1998 (1998-08-04) abstract ---	1-3
A	DE 198 13 185 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 3 December 1998 (1998-12-03) claims 1-13 ---	1,9-11, 21-26
A	EP 0 633 619 A (NGK INSULATORS LTD) 11 January 1995 (1995-01-11) abstract; claim 5 -----	9-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06768

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0814524 A	29-12-1997	JP 10218622 A CA 2207945 A CN 1170248 A DE 69701062 D DE 69701062 T KR 228145 B	18-08-1998 17-12-1997 14-01-1998 10-02-2000 28-09-2000 01-11-1999
JP 11071115 A	16-03-1999	CA 2240805 A EP 0885845 A	19-12-1998 23-12-1998
JP 08227709 A	03-09-1996	NONE	
JP 10203826 A	04-08-1998	NONE	
DE 19813185 A	03-12-1998	JP 3036694 B JP 10326620 A US 5911920 A	24-04-2000 08-12-1998 15-06-1999
EP 0633619 A	11-01-1995	JP 5190180 A US 5453330 A DE 69316198 D DE 69316198 T	30-07-1993 26-09-1995 12-02-1998 20-05-1998





# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

### Internationales Aktenzeichen

PCT/Er 00/06768

### A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01G45/00 H01M4/02 H01M4/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 814 524 A (MURATA MANUFACTURING CO) 29. Dezember 1997 (1997-12-29) Zusammenfassung; Ansprüche 1,6-9 ---	1,7-10, 21,24-26
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30. Juni 1999 (1999-06-30) & JP 11 071115 A (TOSOH CORP), 16. März 1999 (1999-03-16) Zusammenfassung ---	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31. Januar 1997 (1997-01-31) & JP 08 227709 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 3. September 1996 (1996-09-03) Zusammenfassung ---	1,19, 21-26
	---	
	---/---	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**Siehe Anhang Patentfamilie**

<sup>2</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. Oktober 2000

31/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30. November 1998 (1998-11-30) & JP 10 203826 A (TOSOH CORP), 4. August 1998 (1998-08-04) Zusammenfassung -----	1-3
A	DE 198 13 185 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) Ansprüche 1-13 -----	1,9-11, 21-26
A	EP 0 633 619 A (NGK INSULATORS LTD) 11. Januar 1995 (1995-01-11) Zusammenfassung; Anspruch 5 -----	9-15

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0814524 A	29-12-1997	JP 10218622 A	18-08-1998
		CA 2207945 A	17-12-1997
		CN 1170248 A	14-01-1998
		DE 69701062 D	10-02-2000
		DE 69701062 T	28-09-2000
		KR 228145 B	01-11-1999
JP 11071115 A	16-03-1999	CA 2240805 A	19-12-1998
		EP 0885845 A	23-12-1998
JP 08227709 A	03-09-1996	KEINE	
JP 10203826 A	04-08-1998	KEINE	
DE 19813185 A	03-12-1998	JP 3036694 B	24-04-2000
		JP 10326620 A	08-12-1998
		US 5911920 A	15-06-1999
EP 0633619 A	11-01-1995	JP 5190180 A	30-07-1993
		US 5453330 A	26-09-1995
		DE 69316198 D	12-02-1998
		DE 69316198 T	20-05-1998



1

1

1  
1  
1  
1

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 25 April 2001 (25.04.01)	
<b>International application No.</b> PCT/EP00/06768	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 0078/7028
<b>International filing date (day/month/year)</b> 15 July 2000 (15.07.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 27 July 1999 (27.07.99)
<b>Applicant</b> HEIL, Günter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 13 December 2000 (13.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Peggy Steunenberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

BECKEWITZ, F.  
EMTEC MAGNETICS GMBH  
Patente und Lizenzen/FMI  
Kistlerhofstr. 70  
D-81379 München  
ALLEMAGNE

Patente und Lizenzen  
13. Aug. 2001

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS  
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr) 10.08.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
OZ 0078/7028

## WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP00/06768

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
15/07/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
27/07/1999

Anmelder  
EMTEC MAGNETICS GMBH et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

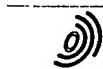
### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Koutsoftas, P

Tel. +49 89 2399-7273







# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts OZ 0078/7028	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06768	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 27/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01G45/00		
Anmelder EMTEC MAGNETICS GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  13/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  10.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Schmidt, O  Tel. Nr. +49 89 2399 8438  



**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-25                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-26                      ursprüngliche Fassung

**Zeichnungen, Blätter:**

1/2-2/2                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



# INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06768

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-26
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-26
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-26
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt



**ABSCHNITT V.:**

1. Keine der im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente offenbart Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen in Form von Agglomeraten; wobei die Agglomerate spezifische physikalische Eigenschaften gemäß Anspruch 1 besitzen. Das Verfahren zur Herstellung der genannten Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen ist ebenfalls nicht offenbart.

Dokument D1 = DE 198 13 185 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Li-Mischoxiden, in welchem Li und ein oder mehrere Elemente M ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co, Fe, V, Ti, Sc, Y und Al, verwendet werden, wobei eine Li-Verbindung und eine M-Verbindung in einem bestimmten Verhältnis von Li zu Mn gemischt und in einer inerten Atmosphäre pulverisiert und gemischt werden. Durch das Mischen in D1 wird eine chemische Umsetzung verursacht und das Pulverisieren, Mischen und Umsetzenlassen solange fortgesetzt wird bis kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt wird, und anschließend eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 350°C oder weniger durchgeführt wird. Ein Suspendieren des Li-Mischoxides in Wasser unter Zusatz eines mindestens teilweise wasserlöslichen polymeren Bindemittels und nachfolgendes Sprühtrocknen zur Herstellung von Agglomeraten, welche anschließend in einer oxidierenden Atmosphäre bei 450 bis 900°C getrocknet werden, ist D1 nicht zu entnehmen.

Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 26 erfüllt die Bedingungen des Artikels 33(2)(3)(4) PCT.





Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0078/7028	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06768	International filing date (day/month/year) 15 July 2000 (15.07.00)	Priority date (day/month/year) 27 July 1999 (27.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01G 45/00, H01M 4/02, 4/50		
Applicant EMTEC MAGNETICS GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 December 2000 (13.12.00)	Date of completion of this report 10 August 2001 (10.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.



## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-25, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-26, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/2-2/2, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

None of the documents cited in the international search report discloses lithium-oxide-containing lithium intercalation compounds in the form of agglomerates with specific physical properties as defined in Claim 1. The method for producing these lithium-oxide-containing lithium intercalation compounds is also previously undisclosed.

DE-A-198 13 185 (document D1) discloses a method for producing lithium composite oxides, involving the use of lithium and one or more elements M selected from the group comprising Mn, Ni, Co, Fe, V, Ti, Sc, Y and Al, such that a lithium compound and an M compound are mixed in a specific proportion of Li to M and are pulverised in an inert atmosphere and mixed. In D1 the mixing causes a chemical reaction to take place, and the process of pulverising, mixing and reacting is continued until the starting material is no longer detectable. This is followed by heat treatment at a temperature of 350°C or less. D1 does not describe the suspending of the lithium composite oxide in water with the addition of an at least partially water-soluble polymeric binder, followed by spray drying to produce agglomerates which are then dried in an oxidising atmosphere at between 450 and 900°C.

The subject matter of Claims 1-26 meets the requirements of PCT Article 33(2), (3) and (4).



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0078/7028</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 06768</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/07/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>27/07/1999</b>
Anmelder <b>EMTEC MAGNETICS GMBH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

